



TITLE:

Studies on Syntheses and Properties of Iron- and Chromium-based Porous Coordination Polymers(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Kongpatpanich, Kanokwan

CITATION:

Kongpatpanich, Kanokwan. Studies on Syntheses and Properties of Iron- and Chromium-based Porous Coordination Polymers. 京都大学, 2015, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18952>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要旨は
2015/04/01に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	Kongpatpanich Kanokwan
論文題目	Studies on Syntheses and Properties of Iron- and Chromium-based Porous Coordination Polymers (鉄 (II) およびクロム (II) イオンからなる多孔性配位高分子の合成と機能)		
(論文内容の要旨)			
<p>金属イオンと架橋性配位子が自己集合的に配位結合を介して構築される多孔性材料を多孔性配位高分子、Porous coordination polymer, PCP と呼ぶ。この分野は 90 年代半ばに興り、急激な発展を遂げ、現在までに 20,000 以上の化合物の報告がなされている。しかしそのほとんどは酸化還元的に不活性な Zn^{2+}あるいは Cu^{2+}イオンであった。本論文ではこの背景をもとに、金属イオンサイトにおいて可逆的な酸化還元活性な特性を有した PCP の系統的合成法の開発、そして機能発現について検討した結果をまとめたものであって、5 章からなっている。</p> <p>第 1 章は活性の高い Fe^{2+}イオンを有した安定な多孔性構造を有する PCP の合成について述べている。Fe^{2+}イオンは既存の合成法ではすぐに Fe^{3+}に酸化され、PCP の内部に導入することは難しい。本章では Fe^{2+}イオンを含有する PCP の合成手法の開拓を主目的とし、まず嫌気下で PCP の合成をスクリーニングできる反応システムを開発した。このシステムを利用し、様々な Fe^{2+}イオンからなる PCP の合成を検討し、特に Paddle-wheel 型 Fe^{2+}二核クラスターを有する PCP の合成に成功し、BET 表面積が $1300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ を超える安定な多孔性構造であることを確認した。上記 Fe^{2+}二核クラスターは生体中に見られる非常に活性化の高いものであり、容易に Fe^{3+}クラスターに変化する。このような不安定な Fe^{2+}クラスターを安定に PCP に導入し、多孔性機能を見出すことができた。</p> <p>第 2 章では前章で立ち上げた嫌気下 PCP 合成システムを用い、二次元レイヤー型 Fe^{2+}PCP の合成を行い、さらにゲストの吸着・脱着により可逆的に Fe^{2+}と Fe^{3+}の酸化還元特性を見出した。$[\text{Fe}(\text{isophthalate})(4,4'\text{-bipyridyl})]$は Fe^{2+}イオンからなる PCP であるが、ここにアクセプター分子であるヨウ素 (I_2) を気相法により細孔中に導入したところ、全ての Fe^{2+}イオンが Fe^{3+}へ酸化され、多孔性構造自体は安定に存在することを見出した。この酸化還元能は可逆的であり、目的とした酸化還元性 PCP の合成に成功した。また取り込まれたヨウ素は特異的なヨウ素クラスターアニオンの状態で存在することを X 線解析から確認した。</p> <p>第 3 章では Fe^{2+}と Fe^{3+}イオンが共存する PCP の合成を目的に検討した。Fe^{2+}イオンに対してジカルボン酸あるいはテトラゾール系配位子を反応させることにより、3 種類</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	Kongpatpanich Kanokwan
<p>の新規 FePCP の合成を行った。その中で $[\text{Fe}_4\text{Cl}(1,4\text{-benzeneditetrazolate})]$ はこれまで報告されていない Fe^{2+} イオンと Fe^{3+} イオンが共存した 4 核クラスターであり、高い多孔性構造を有することが分かった。構造中には Fe^{2+} イオンの不飽和金属サイトが存在し、様々な基質がアクセスできるため、触媒として有用であることを確認した。</p> <p>第 4 章では Fe^{2+} イオンよりさらに反応性が高い Cr^{2+} からなる PCP の合成を目的とした。Cr^{2+} はジカルボン酸などの配位子との反応が極めて高いため、慎重に配位子を各種選定したところ、ジテトラゾール配位子が高純度で Cr^{2+} イオンと PCP を形成することを見出した。$[\text{Cr}(\text{BDT})(\text{DEF})]$ ($\text{H}_2\text{BDT} = 1,4\text{-Di}(1\text{H-tetrazole-4yl})\text{benzene}$) は Cr^{2+} イオンのみからなる PCP であり、高い電子ドナー特性の Cr^{2+} イオンを含有する。この高い反応性により、酸素分子 (O_2) を強く捕捉できることを見出した。室温において非常に低い濃度の O_2 を酸化還元を伴いながら取り込むため、酸素還元触媒などへの機能が期待される。</p> <p>第 5 章では PCP を用いた新しい多孔性カーボン材料の合成について報告している。多孔性カーボンは他の章と同様、酸化還元特性による機能とその制御が重要視されており、特にカーボン構造を制御するため、本章では多孔性カーボンの構造を PCP の構造から規定し、制御することを目的とした。特に PCP の 400°C 付近の化学反応に着目し、ニトロ基を有する PCP を選定した。炭化の過程でニトロ基は NO や NO_2 などのガスを 400°C 付近で発生するため、この挙動を用いることによって簡易に泡状のカーボンを合成できることを見出した。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は金属イオンと架橋性配位子からなる多孔性材料である多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymer, PCP) の分野において、これまで検討されていなかった酸化還元特性を有する金属イオンを内包する化合物群の合成および機能に関する系統的な研究を目的とし、それらをまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 酸化還元活性な金属イオンとして特に Fe^{2+} イオンおよび Cr^{2+} イオンに着目し、これら活性な金属イオンを含有する PCP 合成法の開拓を行った。嫌気下で合成スクリーニングする装置を立ち上げ、これまで困難であった酸化還元活性金属イオンを含む PCP の合成法を提案した。

2. 様々な PCP の嫌気下合成により、錯体化学、有機金属化学的に興味深い新たな金属クラスターの発見や、極めて不安定である金属クラスターの PCP への導入を実現した。また初めて Cr イオン (Cr^{2+} 、 Cr^{3+}) の PCP の単結晶合成・解析に成功し、厳密に構造の議論を行うことを可能とした。

3. 金属に由来する酸化還元活性特性を利用し、かつ内部細孔を利用することによるゲストの導入機能を見出した。ヨウ素 (I_2) や酸素分子 (O_2) など様々なアクセプター性分子が強く還元を伴いながら導入され、また電子を放出しながら脱離する、可逆的な電子の授受を伴った吸着特性を確認した。

4. PCP を前駆体とした焼成処理により、多孔性カーボンの構造を制御する検討を行った。PCP を構成する有機配位子が $400\text{ }^\circ\text{C}$ 付近で反応、分解する挙動を利用することによって泡状カーボン材料を簡便に合成できることを見出した。また PCP 結晶から多孔性カーボンへ焼成によって変化する過程を発生ガス分析装置で追跡することにより、逐次観察に成功した。

以上、本論文は、錯体化学の特徴である金属イオンの酸化還元に着目し、高度な合成手法に基づいて新たな多孔性材料の設計指針を示したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 27 年 1 月 21 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 2015 年 4 月 1 日以降